

Rec PCT/PTO 27 DEC 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

519005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/002920 A1

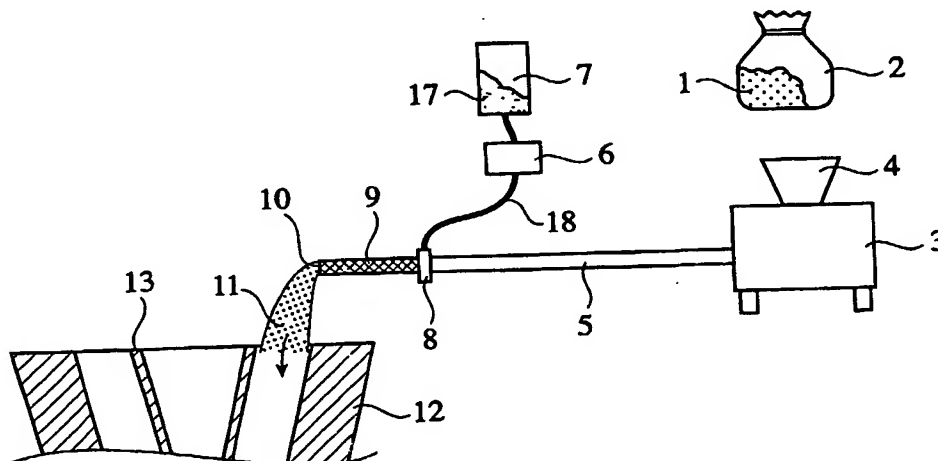
- (51) 国際特許分類: C04B 35/66
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008280
(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 30 日 (30.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-190229 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大光炉材株式会社 (TAIKO REFRACTORIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒804-0054 福岡県 北九州市戸畑区牧山新町 1-1 Fukuoka (JP).

- (72) 発明者; および
(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大場 遵 (OBA, Jun) [JP/JP]; 〒804-0054 福岡県 北九州市戸畑区牧山新町 1-1 大光炉材株式会社内 Fukuoka (JP). 田中国夫 (TANAKA, Kunio) [JP/JP]; 〒804-0054 福岡県 北九州市戸畑区牧山新町 1-1 大光炉材株式会社内 Fukuoka (JP). 高橋 伸幸 (TAKAHASHI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒804-0054 福岡県 北九州市戸畑区牧山新町 1-1 大光炉材株式会社内 Fukuoka (JP). 藤崎 崇 (FUJISAKI, Takashi) [JP/JP]; 〒804-0054 福岡県 北九州市戸畑区牧山新町 1-1 大光炉材株式会社内 Fukuoka (JP).
(74) 代理人: 高石 橘馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒162-0825 東京都 新宿区神楽坂 6 丁目 67 神楽坂 FN ビル 5F Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: POWDER COMPOSITION FOR CASTABLE REFRACTORY AND PREMIXED MATERIAL COMPRISING THE SAME, METHOD FOR APPLYING PREMIXED MATERIAL AND REFRACTORY HARDENED PRODUCT THEREFROM

(54) 発明の名称: キャスタブル耐火物用粉体組成物及びそれからなるプレミックス材、プレミックス材の施工方法並びにその耐火性硬化体



(57) Abstract: A powder composition for a castable refractory comprising a refractory aggregate, a refractory fine powder, an alumina cement, a dispersant, and a hydration terminating agent for the alumina cement; a premixed material prepared by kneading the powder composition for a castable refractory together with water, wherein the hydration terminating agent comprises a substance exhibiting acidity in the form of a solution and is added in an amount adjusted so as for the premixed material to have a pH of 2 to 7; a method for applying the premixed material, which comprises kneading the premixed material together with a hydration initiating agent and then pouring the resulting mixture into a mold. The period from the preparation of the premixed material to the addition of the hydration initiating agent may be at least five days.

(57) 要約: 耐火性骨材、耐火性微粉、アルミナセメント、分散剤、及びアルミナセメントの水和停止剤を含有するキャストブル耐火物用粉体組成物を水で混練するとプレミックス材が得られる。水和停止剤は水溶液の状態に酸性を呈する。水和停止剤の添加量は、プレミックス材のpHが2~7となるように調整する。プレミックス材の施工時にアルミナセメントの水和開始剤を添加して混練した後、型枠に流し込む。プレミックス材の製造から水和開始

[続葉有]

WO 2004/002920 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

キャストブル耐火物用粉体組成物及びそれからなるプレミックス材、
プレミックス材の施工方法並びにその耐火性硬化体

技術分野

本発明は高炉樋、取鍋、タンディッシュ等の熔融金属用容器の内張り用のキャストブル耐火物用粉体組成物及びそのプレミックス材、及びプレミックス材を施工して加熱養生することなく常温で硬化させる方法、並びにその施工で得られた耐火性硬化体に関する。

背景技術

近年、高炉樋、取鍋、タンディッシュ等の熔融金属用容器の内張りに使用される流し込み耐火物として、予め工場等の施工現場以外の場所でキャストブル耐火物用粉体組成物を水又はその他の混練液で混練し、これを施工現場に納入するプレミックスタイプのキャストブル耐火物（以下「プレミックス材」という）が普及してきている。

プレミックス材は、経時硬化、輸送中の骨材の分離や水浮き等の新たな問題を有するものの、従来の流し込み耐火物と比べて、(a) 混練水量が安定し、かつ十分な混練がなされているため施工体の性能のばらつきが少なく、(b) 混練工程を必要としないので現場での作業の省力化が可能な上に、粉塵の発生がなく作業環境の改善を図ることができ、(c) 材料が常温で硬化しないので施工を一時中断しても硬化トラブルの心配がない等の利点を有する。これらの利点がプレミックス材の普及の背景になっている。

しかし、最近改めて材料硬化に関する問題がクローズアップされつつある。すなわち、プレミックス材は常温で硬化しないため、型枠に流し込んだ後、脱枠するには何らかの手段により材料を硬化させる必要がある。通常はプレミックス材を枠越しに加熱し、硬化させる場合が多い。このような加熱硬化法として、特開平 4-83764 号及び特開平 6-48845 号は、熱硬化性硬化剤を含有するプレミックス材を、80℃以上の温度で加熱養生しながら熱硬化させる方法を開示している。しかしながら、これらの加熱硬化法は、加熱養生のためのエネルギーロスや型枠

の熱変形に対する定期的なメンテナンス等により施工コストが高く、また加熱による急激な脱水に起因して施工体組織が脆弱化し、強度が低下するといった問題がある。

この加熱硬化法の問題点を解決するために、施工直前にプレミックス材に常温硬化性の結合剤を添加し、材料を常温硬化させる方法が新たに提案された。例えば、特開平 5-60469 号は、常温硬化性結合剤としてアルミナセメントをスラリー状態で使用している。しかしながら、アルミナセメントスラリーは時間経過とともに硬化するため、造り置きができず、施工の度に調製しなければならないといった煩雑さがある。

一方、特開 2000-16843 号は可使時間が著しく長いアルミナセメント組成物及びその吹付け施工方法並びにかかる施工方法による不定形耐火物を提案している。可使時間が非常に長いために、吹付け施工終了後も装置内に残った不定形耐火物を廃棄することなく保管しておき、翌日以降も使用可能である。そのため、かかるアルミナセメント組成物を用いた吹付け施工方法によれば、コスト低減及び作業の低労力化が図れる。

特開 2000-16843 号のアルミナセメント組成物は、60～95 重量%の $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、5～30 重量%の $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、及び 10 重量%以下の $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ からなる結晶質の鉱物組成を有するクリンカーからなるアルミナセメントと、アルミナセメントの硬化遅延剤とを含有する。この文献は、遅延剤としてリン酸類、ホウ酸類、ケイフッ化物類、オキシカルボン酸類、ポリカルボン酸類、ポリオキシカルボン酸類、ポリオキシアルキレン類及び糖類からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を使用するのが好ましいと記載している。しかし、この文献に記載のアルミナセメントクリンカー鉱物は、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ を主成分としているため、水和活性度が非常に低い。従ってこの文献の実施例に記載されたトリポリリン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム等のアルカリ性塩からなる硬化遅延剤は、水和活性度の低いクリンカー鉱物を主成分とするアルミナセメントに対して有効な遅延効果を発揮するものの、水和活性度の高い $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とする汎用アルミナセメントに対する遅延効果は 24 時間に達せず、十分ではなかった。

発明の目的

従って本発明の目的は、水で混練すると長時間流動性を保持するアルミナセメント含有プレミックス材が得られるキャストブル耐火物用粉体組成物を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、長時間流動性を保持するアルミナセメント含有プレミックス材を提供することである。

本発明のさらにもう一つの目的は、かかるプレミックス材を施工時に常温硬化性に変えて施工する方法を提供することである。

本発明のさらにもう一つの目的は、かかるプレミックス材を常温硬化させることにより得られる耐火性硬化体を提供することである。

発明の開示

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、(a) アルミナセメントを含有するキャストブル耐火物用粉体組成物にアルミナセメントの水和反応を停止する物質（以下「水和停止剤」という）を混合することにより、水で混練しても必要期間常温で硬化しないプレミックス材が得られること、さらに(b) 上記プレミックス材にアルミナセメントの水和停止機構を破壊して水和性を回復させる物質（以下「水和開始剤」という）を添加し混合することにより、プレミックス材を常温硬化性に変えられることを発見し、本発明を完成した。

すなわち、本発明のキャストブル耐火物用粉体組成物は、耐火性骨材、耐火性微粉、アルミナセメント、分散剤、及びアルミナセメントの粉末状水和停止剤を含有し、前記水和停止剤は水溶液の状態で酸性を呈する物質からなり、かつ前記水和停止剤の添加量は、前記キャストブル耐火物用粉体組成物を水で混練して得られるプレミックス材の pH が 2～7 となるように調整されていることを特徴とする。

本発明のプレミックス材は、耐火性骨材、耐火性微粉、アルミナセメント、分散剤、及びアルミナセメントの水和停止剤を含有するキャストブル耐火物用粉体組成物を予め水で混練して得られ、前記水和停止剤は水溶液の状態で酸性

を呈する物質からなり、かつ前記水和停止剤の添加量は前記プレミックス材の pH が 2~7 となるように調整されていることを特徴とする。

本発明のプレミックス材の施工方法は、耐火性骨材、耐火性微粉、アルミナセメント、分散剤、及びアルミナセメントの水和停止剤を含有するキャストブル耐火物用粉体組成物を予め水で混練してプレミックス材を作製しておき、前記プレミックス材の施工時にアルミナセメントの水和開始剤を添加して混練した後、型枠に流し込むことを特徴とする。前記水和停止剤として水溶液の状態で酸性を呈する物質を使用するのが好ましく、前記水和停止剤の添加量を前記プレミックス材の pH が 2~7 となるように調整するのが好ましく、前記水和開始剤の添加量を、前記耐火性骨材、前記耐火性微粉及び前記アルミナセメントの合計を 100 質量%として、外割で 0.02~0.5 質量%とするのが好ましい。

本発明の耐火性硬化体は、上記プレミックス材に、アルミナセメントの水和開始剤を添加・混練した後施工して得られることを特徴とする。

キャストブル耐火物用粉体組成物に使用する水和停止剤は、オキシカルボン酸及びその塩、ポリアクリル酸及びその誘導体、アクリル酸の塩、キレート剤、縮合リン酸塩、リン酸アルミニウム及び硼酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であるのが好ましい。またプレミックス材に使用する場合、水和停止剤として上記化合物以外にリン酸を使用することもできる。

前記プレミックス材に添加するアルミナセメントの水和開始剤は、アルカリ金属のアルミン酸塩、水酸化物、炭酸塩、亜硝酸塩、珪酸塩及び硼酸塩、及びアルカリ土類金属の酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であるのが好ましい。

本発明の施工方法において、前記プレミックス材を圧送ポンプにより配管内を通し、前記配管内の前記プレミックス材に前記アルミナセメントの水和開始剤を添加し混練した後、前記吐出口より前記型枠に流し込むのが好ましい。プレミックス材と水和開始剤との混練はラインミキサを通して行うのが好ましい。

本発明のプレミックス材では、製造後の保存日数（プレミックス材が流し込み可能な流動性を有する日数）が 5 日以上であり、好ましくは 7 日以上である。従って、プレミックス材の製造から水和開始剤の添加まで 5 日以上、好まし

くは7日以上空けられる。

図面の簡単な説明

図 1(a) は本発明のプレミックス材の施工方法を実施するための装置の一例（ラインミキサの一端が吐出口となっている）を示す部分断面図であり、

図 1(b) は本発明のプレミックス材の施工方法を実施するための装置の他の例（ラインミキサの先にフレキシブルホースが接続されている）を示す部分断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[1] キャスタブル耐火物用粉体組成物及びプレミックス材

本発明のキャスタブル耐火物用粉体組成物は、耐火性骨材、耐火性微粉、アルミナセメント、分散剤及び少量のアルミナセメントの粉末状水和停止剤を含有する。キャスタブル耐火物用粉体組成物は、上記成分以外の成分として必要であれば、増粘剤、増強材、爆裂防止材、酸化防止剤等を適宜含有してもよい。また本発明のプレミックス材は上記キャスタブル耐火物用粉体組成物を予め水で混練して流し込み可能な作業性に調整したものである。

(A) アルミナセメント

本発明に使用するアルミナセメントは、得られる施工体の耐火性、耐食性及び高温強度等の面から JIS 1 種、2 種及び 3 種クラスのもの好ましい。アルミナセメントの含有量は、水和停止剤の種類によって異なる。

アルミナセメントの含有量は、耐火性骨材、耐火性微粉及びアルミナセメントの合計を 100 質量%として、0.1~12 質量%が好ましい。アルミナセメントの含有量が 0.1 質量%未満では得られる施工体が十分な脱枠強度を有さず、また 12 質量%超ではプレミックス材の保存性が悪化し、耐蝕性が低下する。アルミナセメントのより好ましい含有量は 0.3~8 質量%である。

(B) 水和停止剤

水和停止剤は水溶液が酸性を呈する物質である必要がある。キャスタブル耐火物用粉体組成物自体を製品とする場合、水和停止剤は粉末状である必要が

ある。このような水和停止剤として、オキシカルボン酸及びその塩、ポリアクリル酸及びその誘導体、アクリル酸の塩、キレート剤、縮合リン酸塩、リン酸アルミニウム及び硼酸が好ましく、これらを単独で、又は2種以上併用して使用することができる。ただしプレミックス材を製品とする場合、水和停止剤は粉末状である必要がなく、通常含水状態で流通するリン酸でも良い。

具体的には、オキシカルボン酸又はその塩の例としては、グリコール酸、乳酸、クエン酸、クエン酸2水素ナトリウム、酒石酸、リンゴ酸、マロン酸、グルコン酸、塩基性乳酸アルミニウム〔市販品としては、例えば「タキセラムGM」(32質量%の Al_2O_3 、45.5質量%の乳酸及び4.8質量%の P_2O_5 を含有、多木化学株式会社の商品名)〕等が挙げられる。ただし、乳酸及びグルコン酸は液体のため、プレミックス材に添加する。

ポリアクリル酸の誘導体はアクリル酸モノマーと他のモノマーとの共重合体であって、他のモノマーとしてはポリマーの水溶性に悪影響を与えないものを選択する。アクリル酸の塩としてはアクリル酸アルミニウム等が挙げられる。キレート剤の例としては、EDTA等が挙げられる。縮合リン酸塩の例としては、酸性ピロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、酸性ヘキサメタリン酸ナトリウム、ウルトラポリリン酸ナトリウム等が挙げられる。

本発明に使用する水和停止剤のうち、縮合リン酸塩及びポリアクリル酸は分散剤としても使用されるものである。しかしながら、これらを分散剤として使用する場合、添加量は通常約0.05~0.15質量%であり、このような少量ではプレミックス材のpHは2~7とならない。例えばウルトラポリリン酸ナトリウムの場合、後述する実施例8に示すように、好ましい添加量は0.4質量%である。本発明者等は、少量の添加量で分散剤として使用されている縮合リン酸塩及びポリアクリル酸でも、プレミックス材のpHが2~7になるように添加量を多くすると、アルミナセメントの水和反応が停止して、5日以上と長期間の保存が可能になるという予期せぬ効果が得られることを発見した。

従って、これらの酸性の水和停止剤の添加量は、水和停止剤の酸性度とキャストابل耐火物用粉体組成物中のアルミナセメント量に主として依存するが、プレミックス材のpHが2~7となるように調整する必要がある。プレミッ

クス材の pH が 7 超では水和停止効果が不十分でプレミックス材の保存性が低い。一方、プレミックス材の pH が 2 未満ではプレミックス材が擬凝結状態となりやすく、やはりその保存性が低い。この擬凝結現象はかなりの発熱が伴うことから、アルミナセメントと酸の直接的な化学反応が原因と思われる。プレミックス材のより好ましい pH は 3~6 である。

酸性の水和停止剤の作用機構については、次のように考えられる。アルミナセメントは水と接すると直ちに反応して Ca^{2+} 及び Al^{3+} イオンを溶出する。その結果水の pH は上昇し、ある pH 段階からアルミナセメントの水和物が析出する。しかし酸性の水和停止剤が存在すると Ca^{2+} は補足されるとともに、弱酸性に維持された添加水がアルミナセメントの水和反応の進行を抑制する。それに加えてアルミナセメントの水和生成物のひとつである水酸化アルミニウムのゲル化を引き起こす。そしてこの水酸化アルミニウムゲルはアルミナセメント表面に沈積・被覆する。生成する水酸化アルミニウムゲルは少量であると推測されるが、添加水が酸性に維持された状態ではアルミナセメント表面に安定的に存在する結果、アルミナセメントの水和反応は一旦停止状態になると推測される。勿論、水和停止機構に関するこの推測は本発明を限定するものではない。

水和停止剤を含有する本発明のプレミックス材は、製造から少なくとも 5 日間は水和反応が停止しており、好ましくは 7 日以上水和反応が停止する。その結果、プレミックス材の保存日数（流し込み可能な流動性を有する日数）は 5 日以上であり、好ましくは 7 日以上である。そのため、工場で製造してから貯蔵、施工現場への搬送及び現場での施工までの間に十分な日数の余裕がある。

(C) 耐火性骨材及び耐火性微粉

耐火性骨材としては、電融アルミナ、焼結アルミナ、ボーキサイト、カイアナイト、アンダリュサイト、ムライト、シャモット、ロー石、珪石、アルミナ-マグネシアスピネル、マグネシア、ジルコン、ジルコニア、炭化珪素、黒鉛、ピッチ等からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を使用でき、必要に応じて 2 種以上を併用することができる。耐火性微粉としては、アルミナ、非晶質シリカ、シリカ、チタニア、ムライト、ジルコニア、クロミア、炭化珪素、カーボン、粘土等の微粉からなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上を使用することができる。

耐火性微粉の平均粒径は $70\mu\text{m}$ 以下が好ましい。耐火性微粉の一部に $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下の耐火性超微粉を使用すると、分散剤との併用において低水量で良好な流動性を有するプレミックス材が得られる。

(D) 分散剤

分散剤としては、ヘキサメタリン酸ナトリウム、酸性ヘキサメタリン酸ナトリウム、ウルトラポリリン酸ナトリウム等の縮合リン酸塩、 β -ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、アルミノスルホン酸及びその塩、リグニンスルホン酸及びその塩、ポリアクリル酸及びその塩、及びポリカルボン酸及びその塩等が好ましく、これらを単独で又は 2 種以上を配合して使用することができる。

分散剤の添加量は、耐火性骨材、耐火性微粉及びアルミナセメントの合計量を 100 質量%として、0.01~1 質量% (外割) であるのが好ましい。分散剤の添加量が 0.01 質量%未満又は 1 質量%超では、耐火性微粉の良好な分散状態が得られにくい。なお上記添加量は全ての分散剤に当てはまる訳ではなく、分散剤の種類によって添加量を適宜変える。例えば縮合リン酸塩、及びポリアクリル酸及びその塩の場合、添加量は通常約 0.05~0.15 質量%である。

(E) その他の成分

本発明のキャストブル耐火物用粉体組成物は、上記以外にプレミックス材の保存性及び水和開始剤の作用を阻害しない範囲で外割り配合できるその他の成分を含有してもよい。例えば、施工体の強度向上のための無機又は金属の繊維、乾燥時の水蒸気爆裂防止のための有機繊維又は発泡剤、炭化ホウ素等の酸化防止剤等を含有しても良い。また本発明のプレミックス材は、その他に輸送時の骨材の分離又は水浮きを防止するためのセルローズ誘導体、ガム、アルギン酸塩等の増粘剤等を含有しても良い。

(F) 混練水量

本発明のプレミックス材は、上記キャストブル耐火物用粉体組成物を前もって水で混練して流し込み可能な作業性に調整したものであり、その際の混練水量が緻密な施工体を得るために重要な因子となる。流動性を損なわない範囲で混練水量を少なくし、均一に混練することにより施工体組織の緻密性を向上させ

ることができる。混練水量は、使用する耐火性骨材及び耐火性微粉の比重及び気孔率、耐火組成物の粒度構成、その他の成分等により大きな影響を受けるが、キャストブル耐火物用粉体組成物 100 質量%に対して、好ましくは約 4.5~9 質量% (外割) であり、より好ましくは 5~8.5 質量% (外割) である。混練水量が 4.5 質量%未満では得られるプレミックス材の流動性が低く、また 9 質量%を超えると輸送時にプレミックス材中で水浮きや骨材の分離が生じる傾向がある。

[2] 水和開始剤

水和開始剤は、停止していたアルミナセメントの水和性を回復させる物質である。水和開始剤としては、アルカリ金属のアルミン酸塩、水酸化物、炭酸塩、亜硝酸塩、珪酸塩及び硼酸塩、及びアルカリ土類金属の酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種が使用できる。プレミックス材中の水和停止剤の種類及び添加量に対応して、水和開始剤の種類及び添加量を決める必要がある。

水和開始剤の添加量は、耐火性骨材、耐火性微粉及びアルミナセメントの合計量を 100 質量%として、0.02~0.5 質量% (外割) とするのが好ましい。ただし二種以上の水和開始剤を併用する場合、それらの合計量を 0.02~0.5 質量% (外割) とする。0.02 質量%未満では強度発現が十分でなく、0.5 質量%超では材料の凝結が起って施工がし難い。水和開始剤のより好ましい添加量は 0.04~0.3 質量% (外割) である。水和開始剤は水溶液又はスラリーの状態で添加することができる。

水和開始剤の作用機構は以下の通りであると推測される。上記水和開始剤はアルカリ性を示すので、プレミックス材中に混入するとプレミックス材の水分をアルカリ性に変える。アルカリ性水分はアルミナセメント表面を被覆する水酸化アルミニウムゲル皮膜を溶解する。その結果未反応の新たなアルミナセメント表面が出現し、アルミナセメントは再び水和反応を開始する。

[3] 施工方法

本発明のプレミックス材の施工方法は、施工時にプレミックス材にアルミナセメントの水和開始剤を添加して混練した後、プレミックス材を型枠に流し込んで施工することを特徴とする。プレミックス材にアルミナセメントの水和開

始剤を添加・混練する手段は特に限定的ではなく、通常の混練機その他の手段を使用することができる。しかしプレミックス材の特長の一つである現場混練が不要で、工程の省力化が可能であるという点を生かす上では、混練手段としてラインミキサを使用するのが好ましい。

ラインミキサは駆動部を有さないが、流入する流体のエネルギーにより流体の流れを攪乱する機構を有する装置である。そのため、配管系に設置されたラインミキサは流体（例えば異種の液体、粉粒体又はこれらの混合物）を均一に混合する。ラインミキサとしては、スタティックミキサ、振れ管、異径管を繋ぎあわせたもの等が使用可能であるが、攪拌能力が優れている点でスタティックミキサが好ましい。

スタティックミキサは内部に螺旋状のミキシングエレメントが取り付けられた管状の装置で、管内を通過させることで2種以上の流体を均一に混合でき、静止型混合機とも呼ばれている。スタティックミキサの好ましい例は、特開2000-356475号に開示されている。なかでもミキシングエレメントのサイズが内径40～150mm、軸方向の長さ／内径の比が1.5～3及びエレメント数が6以上のスタティックミキサがより好ましい。

ラインミキサを使用した施工方法の例を図1(a)を参照して説明する。図示の施工装置は、配管5と、配管5の上流に設けられた圧送ポンプ3と、圧送ポンプ3に設けられたホッパー4と、配管5の下流端に水和開始剤注入装置8を介して設けられたラインミキサ9（吐出口10を有する）と、水和開始剤注入装置8に接続した配管18の上流に設けられた定量ポンプ6と、その上流に設けられた水和開始剤の水溶液又はスラリー17を貯蔵する容器7とを具備する。

まず、少量のアルミナセメントの水和停止剤を含有するキャストブル耐火物用粉体組成物を予め製造工場等の使用現場以外の場所で水と混練し、流し込み可能な作業性に調整する。得られたプレミックス材1を水分が蒸発しないように例えばビニール製のコンテナパック2等に詰めて在庫し、必要に応じて施工現場に輸送して施工に供する。施工時にプレミックス材1をホッパー4に投入し、圧送ポンプ3により配管5内を吐出口10まで圧送する。その際、水和開始剤注入装置8から配管5内に水和開始剤の水溶液又はスラリー17を、定量ポンプ6

を用いて注入する。ラインミキサ 9 を通過する間に水和開始剤の水溶液又はスラリー 17 はプレミックス材 1 と均一に混練され、常温硬化性プレミックス材 11 が得られる。常温硬化性プレミックス材 11 は吐出口 10 より、型枠 13 内（図示の例では、溶融金属用パーマライニング 12 と型枠 13 との間の空間）に流し込む。

本発明で使用する圧送ポンプ 3 は特に限定されないが、ピストン式又はスクイズ式を使用するのが好ましい。水和開始剤注入装置 8 は、配管 5 内を圧送されるプレミックス材 1 に水和開始剤の水溶液又はスラリー 17 を注入できるものであれば特に限定されない。例えば、乾式吹付け用で 8~16 個程度の孔（又はスリット）が均等に開いたリングを内蔵し、ノズルに連結して注水に用いるいわゆるノズルボディであってもよい。水和開始剤の水溶液又はスラリー 17 を配管 5 に注入するのに用いる定量ポンプ 6 は多連式無脈動プランジャポンプ又はモノポンプが好ましく、高圧注入が可能な点で多連式無脈動プランジャポンプがより好ましい。また定量ポンプ 6 の注入圧力は 5 kgf/cm^2 以上が好ましい。

図 1 に示す例では、ラインミキサ 9 は水和開始剤注入装置 8 に隣接して設置されているが、ラインミキサ 9 の設置位置を適宜変えても良い。例えばラインミキサ 9 と水和開始剤注入装置 8 の間に配管 5 の一部が延在してもよい。また図 1(a) はラインミキサ 9 の一端が吐出口 10 を兼ねた例であるが、施工現場が狭く煩雑であったり、流し込む場所が高所にあつて配管の取り回しに制限がある場合、取扱いを便利にするために図 1(b) に示すようにラインミキサ 9 にゴム製等のフレキシブルホース 14 を接続してもよい。

本発明を以下の実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

参考例 1

アルミナセメントの各種の水和停止剤について、その水溶液の pH の測定結果を表 1 に示す。pH を測定した水和停止剤の濃度は以下の通りであった。なお比較としてクエン酸 3 ナトリウムの pH も示す。

表 1

水和停止剤	pH
クエン酸 ⁽¹⁾	1.8
クエン酸 2 水素ナトリウム ⁽¹⁾	3.6
塩基性乳酸アルミニウム ⁽¹⁾ (タキセラム GM)	4.6
酒石酸 ⁽¹⁾	1.6
ポリアクリル酸 ⁽¹⁾	2.1
キレート剤 EDTA ⁽¹⁾	4.3
ヘキサメタリン酸ナトリウム ⁽¹⁾	6.0
酸性ヘキサメタリン酸ナトリウム ⁽¹⁾	1.3
ウルトラポリリン酸ナトリウム ⁽¹⁾	1.4
リン酸 ⁽²⁾	0.9
リン酸アルミニウム ⁽³⁾	1.4
硼酸 ⁽¹⁾	4.3
クエン酸 3 ナトリウム ⁽¹⁾	8.2

注：(1) 各粉末 5 g/水 100 cm³での pH 測定結果。

(2) 固形分濃度が 85 質量%のリン酸水溶液 5 cm³/水 95 cm³での pH 測定結果。

(3) 固形分濃度が 73 質量%のリン酸アルミニウム水溶液 5 cm³/水 95 cm³での pH 測定結果。

実施例 1～9、比較例 1～3

表 1 に示す各種の水和停止剤を表 2 に示す配合のキャストブル耐火物用粉体組成物に添加し、得られた組成物に外割で水を 6.5 質量%添加し、万能ミキサで混練してプレミックス材を作製した。得られたプレミックス材は 25±1℃で

保存した。プレミックス材の pH と保存性の関係を表 3 に示す。

表 2

配合成分	配合割合 (質量%)
耐火性骨材	
電融アルミナ (粒径 8~5mm)	7
電融スピネル (粒径 5~1mm)	34
電融アルミナ (粒径 1mm以下)	24
耐火性微粉	
電融アルミナ 200 μ m以下	7
炭化珪素 200 μ m以下	15
仮焼アルミナ 10 μ m以下	7
カーボンブラック 1 μ m以下	1
非晶質シリカ 1 μ m以下	2
ピッチ	1
アルミナセメント JIS 1 種	2
分散剤	
β -ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物	0.1 (外割)
その他の成分	
ポリプロピレン繊維	0.07 (外割)
カルボキシメチルセルロース	0.02 (外割)
混練水量	6.5 (外割) ※

注：※ キヤスタブル耐火物用粉体組成物 100 質量%に対する割合。

表 3

例 No.	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
水和停止剤 1 (質量%)	塩基性乳酸アルミニウム (1%)	クエン酸 (0.5%)	酒石酸 (0.2%)	EDTA (0.7%)
水和停止剤 2 (質量%)	ヘキサメタリン酸ナトリウム (0.3%)	—	—	—
混練水量 (外割)	6.5	6.5	6.5	6.5
プレミックス材 の pH (製造当日)	5~6	4	4	5~6
保存日数 (25℃)	7<	7<	7<	7<

表 3 (続き)

例 No.	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
水和停止剤 1 (質量%)	リン酸 (0.05%)	リン酸アルミニウム (0.1%)	ポリアクリル酸 (0.8%)	ウルトラポリリン酸ナトリウム (0.4%)
水和停止剤 2 (質量%)	—	—	—	—
混練水量 (外割)	6.5	6.5	6.5	6.5
プレミックス材 の pH (製造当日)	5	4	4	4
保存日数 (25℃)	7<	7<	7<	7<

表 3 (続き)

例 No.	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3
水和停止剤 1 (質量%)	ヘキサメタリン酸ナトリウム (0.3%)	ヘキサメタリン酸ナトリウム (0.1%)	クエン酸 3 ナトリウム (0.8%)	リン酸 (0.15%)
水和停止剤 2 (質量%)	硼酸 (0.2%)	硼酸 (0.1%)	—	—
混練水量 (外割)	6.5	6.5	6.5	6.5
プレミックス材 の pH (製造当日)	5~6	8	12	1
保存日数 (25℃)	7<	1>	1>	1>

実施例 1~9 はそれぞれ水和停止剤として、塩基性乳酸アルミニウム (タ

キセラムGM) +ヘキサメタリン酸ナトリウム、クエン酸、酒石酸、キレート剤 EDTA、リン酸、リン酸アルミニウム、ポリアクリル酸、ウルトラポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム+硼酸をキャストブル耐火物用粉体組成物に添加した例であるが、いずれもプレミックス材の製造当日の pH を 2~7 の範囲に調整することが可能であった。これらのプレミックス材はいずれも 1 週間以上の保存日数を有した。

これに対し、比較例 1 では実施例 9 と同じ水和停止剤（ヘキサメタリン酸ナトリウム+硼酸）を使用した。水和停止剤の添加量が不足したため、プレミックス材の pH は 8 と高かった。比較例 2 では水和停止剤として不適なアルカリ性 (pH=8.2) のクエン酸 3 ナトリウムを使用した。プレミックス材の pH は 12 と非常に高かった。その結果、比較例 1 及び 2 のいずれもプレミックス材の保存日数が 1 日未満と短かった。比較例 3 では水和停止剤にリン酸を使用した。プレミックス材の pH は 2 を下回った。そのためリン酸とアルミナセメントの間に直接的な酸塩基反応が起った可能性が高く、発熱を伴い短時間で凝結した。

実施例 10~23、比較例 4、5

実施例 1~9 のプレミックス材に各種の水和開始剤を添加し、各水和開始剤によるプレミックス材の常温硬化の速度を調べた。プレミックス材は各種の水和停止剤を含有したキャストブル耐火物用粉体組成物に外割で水を 6.5 質量% 添加し、万能ミキサで混練して作製した。得られたプレミックス材を 25±1℃で 2 日間保存した後、各種の水和開始剤を添加・混練して型枠に流し込み、硬化させて硬化時間を測定した。なお硬化時間は各硬化体に指圧を加えても変形を生じなくなった時間とした。測定結果を表 4 に示す。

表 4

例 No.	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
プレミックス材	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
水和開始剤				
種類	アルミン酸ナトリウム水溶液	水酸化カルシウムスラリー	水酸化ナトリウム水溶液	水酸化カルシウムスラリー
濃度 (質量%)	19	10	25	10
添加量 (質量%)	1.0	0.5	0.5	0.5
固形分濃度換算 (質量%)	0.19	0.05	0.125	0.05
硬化時間 (時間) at 25°C	14	6	3	7

表 4 (続き)

例 No.	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
プレミックス材	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
水和開始剤				
種類	水酸化カルシウムスラリー	珪酸ナトリウム水溶液	珪酸ナトリウム水溶液	水酸化カルシウムスラリー
濃度 (質量%)	10	25	25	10
添加量 (質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5
固形分濃度換算 (質量%)	0.05	0.125	0.125	0.05
硬化時間 (時間) at 25°C	8	6	7	3

表 4 (続き)

例 No.	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
プレミックス材	実施例 3	実施例 9	実施例 9	実施例 3
水和開始剤				
種類	水酸化ナトリウム水溶液	炭酸リチウムスラリー	亜硝酸リチウムスラリー	珪酸ナトリウム水溶液
濃度 (質量%)	25	10	10	25
添加量 (質量%)	0.5	0.5	0.5	0.5
固形分濃度換算 (質量%)	0.125	0.05	0.05	0.125
硬化時間 (時間) at 25°C	4	19	22	5

表 4 (続き)

例 No.	実施例 22	実施例 23	比較例 4	比較例 5
プレミックス材	実施例 9	実施例 8	実施例 8	実施例 9
水和開始剤				
種類	硼砂スラリー	水酸化カルシウムスラリー	炭酸リチウムスラリー	水酸化カルシウムスラリー
濃度 (質量%)	10	10	10	50
添加量 (質量%)	0.5	0.5	0.1	1.2
固形分濃度換算 (質量%)	0.05	0.05	0.01	0.6
硬化時間 (時間) at 25°C	22	7	2 日以上	擬凝結

実施例 10～23 のプレミックス材はいずれも通常の実炉操作で要求される 1 日以内の硬化時間を示した。一方、比較例 4 のプレミックス材は水和開始剤の炭酸リチウム量が不足して 2 日経っても未硬化であり、また比較例 5 のプレミックス材は水酸化カルシウムが過剰なため、直ちに擬凝結を起こした。

実施例 24

表 3 の実施例 1 に示す配合のキャストブル耐火物用粉体組成物に 6.5 質量%の水を添加し、大型ボルテックスミキサで混練してプレミックス材 20 トンを製造した。得られたプレミックス材は常温（約 15～23℃）で 9 日間在庫した後、製鉄所の施工現場まで搬送し、高炉大樋に施工した。

図 1(a) に示す施工装置を使用して、プレミックス材の施工を行った。施工装置の概要を表 5 に示す。

表 5

設備	仕様
圧送ポンプ 3	ダブルピストン型ポンプ（最大吐出圧力：25 MPa）
圧送配管 5	内径 100 mm、長さ 30 m の鉄管
水和停止剤注入装置 8	改良ノズルボディ（リング孔数：16 個）
定量ポンプ 6	3 連式無脈動プランジャポンプ 流量：0.5～33 L/min, 最大吐出圧力：10 MPa
ラインミキサ 9	それぞれ時計周りと反時計周りに 180°振じれて各端縁で直交する 2 つのミキシングエレメントを有するスタティックミキサ ミキシングエレメントの連結数：6 内径 100 mm、軸方向長さ 200 mm 材質：ステンレススチール製

まずプレミックス材 1 をホッパー 4 に投入し、圧送ポンプ 3 により配管 5 内を圧送し、ラインミキサ 9 近傍に設けられた水和開始剤注入装置 8 を通じてアルミン酸ナトリウムの水溶液（濃度 19 質量%）を固形分換算で 0.19 質量%（外割）注入した。ラインミキサ 9 を通して混練した後、得られた常温硬化性プレミックス材 11 をノズル 10 よりパーマライニング 12 と型枠 13 との間の空間に流し込んだ。また同じ常温硬化性プレミックス材 11 を別途小型の試験用型枠に施工し、約 11 時間硬化させて施工体を得た。この施工体を 110℃で乾燥した後、そ

の物性を測定した。測定結果を表 6 に示す。

表 6

嵩比重	2.82
曲げ強度 (MPa)	1.2
圧縮強度 (MPa)	8.2

上記実施例では、施工現場から離れた工場で製造したプレミックス材を施工現場に搬送し、そこでプレミックス材に水和開始剤を添加し、混練した後、流し込み施工したが、本発明はかかる方法に限定されない。例えば、キャストابل耐火物用粉体組成物の状態で施工現場に搬送し、そこで所定量の水で混練してプレミックス材とし、そのプレミックス材を施工しても良い。

本発明のプレミックス材を使用すると、施工時に現場で水和開始剤を添加混練すれば良いので、施工時間に余裕ができ、その結果作業が容易になるという利点がある。

以上詳述したように、アルミナセメントを含有するキャストابل耐火物用粉体組成物にアルミナセメントの水和停止剤を添加してなるプレミックス材は長時間硬化せず、著しく長い可使時間を有するので、混練機又はタンク内等に長時間放置しても良い。施工時には必要量のプレミックス材にアルミナセメントの水和開始剤を添加・混練し、型枠に流し込めば良いので、作り置きしたプレミックス材が無駄になることはなく、また施工作业に余裕がとれるという利点もある。

その結果、従来のプレミックス材を使用する時に行っていた施工体の脱枠作業のために加熱養生及びそれに伴う型枠の加熱変形に対する定期的なメンテナンス等が必要なくなり、エネルギー及び施工管理コストの大幅な削減が可能になった。

本発明のプレミックス材からなる耐火物の性能についても、加熱による急激な脱水作用に起因する組織の脆弱化を防止することができる。プレミックス

材に水和開始剤を添加・混練する設備としてラインミキサーを使用すると、一層の省力化が可能となる。

請求の範囲

1. 耐火性骨材、耐火性微粉、アルミナセメント、分散剤、及びアルミナセメントの粉末状水和停止剤を含有するキャストブル耐火物用粉体組成物であって、前記水和停止剤は水溶液の状態で酸性を呈する物質からなり、かつ前記水和停止剤の添加量は、前記キャストブル耐火物用粉体組成物を水で混練して得られるプレミックス材の pH が 2~7 となるように調整されていることを特徴とするキャストブル耐火物用粉体組成物。
2. 請求項 1 に記載のキャストブル耐火物用粉体組成物において、前記水和停止剤はオキシカルボン酸及びその塩、ポリアクリル酸及びその誘導体、アクリル酸の塩、キレート剤、縮合リン酸塩、リン酸アルミニウム及び硼酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とするキャストブル耐火物用粉体組成物。
3. 請求項 1 又は 2 に記載のキャストブル耐火物用粉体組成物において、前記耐火性骨材、前記耐火性微粉及び前記アルミナセメントの合計量を 100 質量%として、前記アルミナセメントを 0.1~12 質量%、及び前記分散剤を外割で 0.01~1 質量%含有することを特徴とするキャストブル耐火物用粉体組成物。
4. 耐火性骨材、耐火性微粉、アルミナセメント、分散剤、及びアルミナセメントの水和停止剤を含有するキャストブル耐火物用粉体組成物を予め水で混練して得られるプレミックス材であって、前記水和停止剤は水溶液の状態で酸性を呈する物質からなり、かつ前記水和停止剤の添加量は前記プレミックス材の pH が 2~7 となるように調整されていることを特徴とするプレミックス材。
5. 請求項 4 に記載のプレミックス材において、前記水和停止剤はオキシカルボン酸及びその塩、ポリアクリル酸及びその誘導体、アクリル酸の塩、キレート剤、縮合リン酸塩、リン酸、リン酸アルミニウム及び硼酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とするプレミックス材。
6. 請求項 4 又は 5 に記載のプレミックス材において、前記キャストブル耐火物用粉体組成物が、前記耐火性骨材、前記耐火性微粉及び前記アルミナセメントの合計量を 100 質量%として、前記アルミナセメントを 0.1~12 質量%、及び

前記分散剤を外割で 0.01～1 質量%含有することを特徴とするプレミックス材。

7. 請求項 4～6 のいずれかに記載のプレミックス材において、製造後の保存日数が 5 日以上であることを特徴とするプレミックス材。

8. 耐火性骨材、耐火性微粉、アルミナセメント、分散剤、及びアルミナセメントの水和停止剤を含有するキャストブル耐火物用粉体組成物を予め水で混練してプレミックス材を作製しておき、前記プレミックス材の施工時にアルミナセメントの水和開始剤を添加して混練した後、型枠に流し込むことを特徴とするプレミックス材の施工方法。

9. 請求項 8 に記載のプレミックス材の施工方法において、前記水和停止剤として水溶液の状態で酸性を呈する物質を使用し、前記水和停止剤の添加量を前記プレミックス材の pH が 2～7 となるように調整し、かつ前記水和開始剤の添加量を、前記耐火性骨材、前記耐火性微粉及び前記アルミナセメントの合計を 100 質量%として、外割で 0.02～0.5 質量%とすることを特徴とする方法。

10. 請求項 8 又は 9 に記載のプレミックス材の施工方法において、前記水和停止剤は、オキシカルボン酸及びその塩、ポリアクリル酸及びその誘導体、アクリル酸の塩、キレート剤、縮合リン酸塩、リン酸、リン酸アルミニウム及び硼酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、前記アルミナセメントの水和開始剤は、アルカリ金属のアルミン酸塩、水酸化物、炭酸塩、亜硝酸塩、珪酸塩及び硼酸塩、及びアルカリ土類金属の酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする方法。

11. 請求項 8～10 のいずれかに記載のプレミックス材の施工方法において、前記キャストブル耐火物用粉体組成物が、前記耐火性骨材、前記耐火性微粉及び前記アルミナセメントの合計量を 100 質量%として、前記アルミナセメントを 0.1～12 質量%、及び前記分散剤を外割で 0.01～1 質量%含有することを特徴とする方法。

12. 請求項 8～11 のいずれかに記載のプレミックス材の施工方法において、前記プレミックス材を圧送ポンプにより配管内を通し、前記配管内の前記プレミックス材に前記アルミナセメントの水和開始剤を添加し、前記配管に連結したラインミキサにより混練した後、前記吐出口より前記型枠に流し込むことを特徴と

する方法。

13. 請求項 8～12 のいずれかに記載のプレミックス材の施工方法において、前記プレミックス材の製造から前記水和開始剤の添加まで 5 日以上空けられることを特徴とする方法。

14. 請求項 4～7 のいずれかに記載のプレミックス材に、アルミナセメントの水和開始剤を添加し混練した後、施工して得られることを特徴とする耐火性硬化体。

15. 請求項 14 の耐火性硬化体において、前記アルミナセメントの水和開始剤として、アルカリ金属のアルミン酸塩、水酸化物、炭酸塩、亜硝酸塩、珪酸塩及び硼酸塩、及びアルカリ土類金属の酸化物及び水酸化物からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を、前記プレミックス材に添加し混練した後、施工して得られることを特徴とする耐火性硬化体。

16. 請求項 14 又は 15 の耐火性硬化体において、前記アルミナセメントの水和開始剤の添加量が、前記耐火性骨材、前記耐火性微粉及び前記アルミナセメントの合計を 100 質量%として、外割で 0.02～0.5 質量%であることを特徴とする耐火性硬化体。

図1(a)

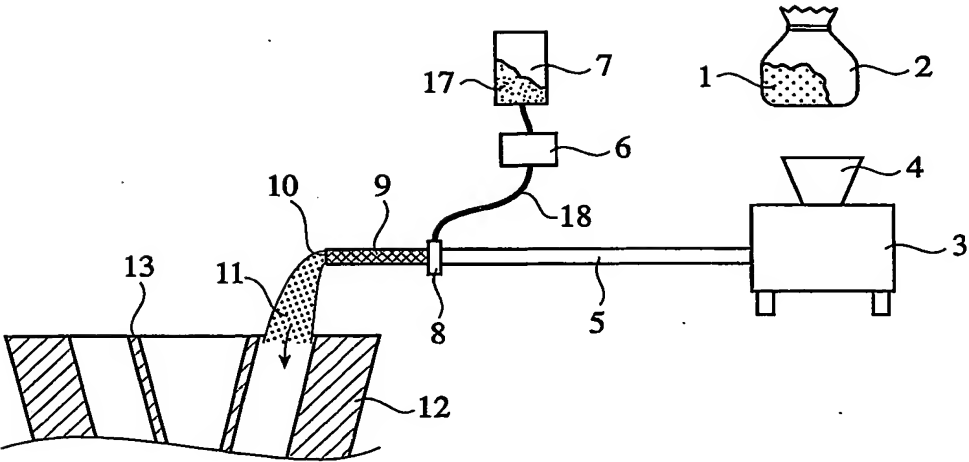
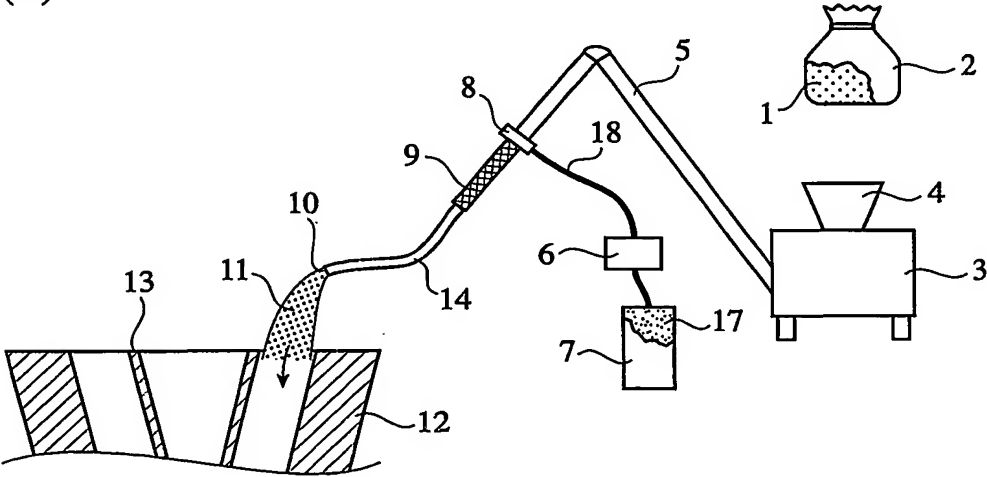


図1(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/66, 28/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X. A	JP 6-293569 A (Nippon Steel Corp.), 21 October, 1994 (21.10.94), Par. Nos. [0009] to [0018]; table 1 & DE 4435411 A1	1-7 8-16
A	JP 2001-56184 A (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), 27 February, 2001 (27.02.01), Abstract (Family: none)	8-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
13 August, 2003 (13.08.03)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B 35/66

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C04B 35/66 28/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 6-293569 A (新日本製鐵株式会社) 1994. 10. 21, 【0009】-【0018】【表1】 &DE 4435411 A1	1-7 8-16
A	JP 2001-56184 A (品川白煉瓦株式会社) 2001. 02. 27, 【要約】 (ファミリーなし)	8-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.08.03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一



4T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791